

**METALLIC SURFACE TREATING AGENT FOR FORMING COMPOSITE FILM****Publication number:** JP5117869**Publication date:** 1993-05-14**Inventor:** FURUYAMA OSAMU; MORITA RYOJI; ISHII HITOSHI**Applicant:** NIHON PARKERIZING**Classification:**

- International: C23C22/07; B05D7/14; C09D5/00; C09D5/08;  
C09D133/04; C09D133/06; C09D163/00; C23C22/08;  
C23C22/12; C23C28/00; B05D7/14; C09D5/00;  
C09D5/08; C09D133/04; C09D133/06; C09D163/00;  
C23C22/05; C23C28/00; (IPC1-7): C09D5/00;  
C09D5/08; C09D133/06; C09D163/00; C23C22/07

- European: B05D7/14; C09D5/08; C23C22/07; C23C22/08;  
C23C22/12

**Application number:** JP19910308227 19911029**Priority number(s):** JP19910308227 19911029; CN19921012560 19921029**Also published as:**

- WO9309265 (A)
- EP0610315 (A1)
- EP0610315 (A0)
- BR9206685 (A)

**Report a data error here****Abstract of JP5117869**

PURPOSE: To provide the surface treating agent for forming a composite film which improves the corrosion resistance of metallic surfaces of iron, zinc, aluminum, etc., and is also excellent as a substrate for coating. CONSTITUTION: This metallic surface treating agent for the composite film consists of a phosphate surface treating liquid contg. a cationic org. high- polymer compd. contg. >=1 pieces of cation nitrogen atoms and having 1000 to 1000000 mol.wt. or the salt thereof. The composite film is the film in the state in which the resin consisting of the cationic org. compd. or the salt thereof intrudes into the grain boundaries between the crystals of the phosphate and the resin form the composite. The metals treated with this metallic surface treating agent for forming the composite film are greatly improved in the corrosion resistance and the adhesion of the coating film as compared with the metals treated by the phosphate treatment. Further, the metals treated with this surface treating agent exhibit the performance nearly equal to the performance of the metals formed with the phosphate film subjected to primer coating.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物 3

【添付書類】

7



刊行物 3

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-117869

(43) 公開日 平成5年(1993)5月14日

| (51) Int. C.L.* | 識別記号  | 序内整理番号 | F I      | 技術表示箇所 |
|-----------------|-------|--------|----------|--------|
| C 23 C          | 22/07 |        |          |        |
| C 09 D          | 5/00  | PPF    | 6904-4 J |        |
|                 | 5/08  | PPY    | 6904-4 J |        |
|                 |       | PQA    | 6904-4 J |        |
|                 |       | PQH    | 6904-4 J |        |

審査請求 未請求 請求項の数 2

(全 7 頁) 最終頁に続く

|           |                  |          |  |
|-----------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平3-308227      | (71) 出願人 | 000229697<br>日本パーカライジング株式会社<br>東京都中央区日本橋1丁目15番1号 |
| (22) 出願日  | 平成3年(1991)10月29日 | (72) 発明者 | 古山 治<br>東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本パーカライジング株式会社内        |
|           |                  | (72) 発明者 | 森田 良治<br>東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本パーカライジング株式会社内       |
|           |                  | (72) 発明者 | 石井 均<br>東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本パーカライジング株式会社内        |
|           |                  | (74) 代理人 | 弁理士 山本 忠   |

(54) 【発明の名称】複合皮膜形成用金属表面処理剤

## (57) 【要約】

【目的】 鉄、亜鉛、アルミニウム等の金属表面の耐食性に優れ、かつ塗装下地としても優れた複合皮膜を形成させる表面処理剤を提供。

【構成】 陽イオン性窒素原子を一個以上含み、分子量が1000~1000000である陽イオン性有機高分子化合物又はその塩を含有するリン酸塩表面処理液からなる複合皮膜形成用金属表面処理剤である。複合皮膜とは、リン酸塩の結晶と結晶の粒界に陽イオン性有機化合物又はその塩からなる樹脂が入り込み、リン酸塩の結晶と樹脂が複合物を形成した状態の皮膜である。

【効果】 本発明の複合皮膜形成用金属表面処理剤で処理したものは、耐食性、塗膜密着性がリン酸塩処理に比べ著しく向上する。さらにプライマー塗装を省略した場合においても本発明は、リン酸塩皮膜にプライマー塗装をしたものと同等に近い性能を示す。

(2)

特開平5-117869

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂イオン性窒素原子を一個以上含み、分子量が1000~1000000である脂イオン性有機高分子化合物又はその塩を含有するリン酸塩表面処理液からなることを特徴とする複合皮膜形成用金属表面処理剤。

【請求項2】 脂イオン性有機高分子化合物がエポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、アクリル系樹脂、無水マレイン化樹脂の一種又は2種以上の樹脂骨格を有する化合物である請求項1に記載の複合皮膜形成用金属表面処理剤。 10

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、鉄、亜鉛、アルミニウム等の金属表面の耐食性に優れ、かつ塗装下地としても優れた複合皮膜を形成させる新規な表面処理剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、自動車ボデーや建材のような塗装物は、従来にもまして、高度な耐食性が要求されている。従来、金属の表面処理として、リン酸塩処理やクロメート処理等が行われているが、従来の金属表面処理剤は高度な耐食性や塗膜密着性を必ずしも十分満足するものではない。

【0003】 通常、鉄、亜鉛、アルミニウム等の金属表面に塗料、接着剤等の有機皮膜を塗布する場合、前処理として金属表面にりん酸塩皮膜を形成させる方法は公知である。リン酸塩皮膜を金属表面に形成させた後、塗料に代表される有機皮膜を塗布すれば、耐食性、塗膜密着性が向上する。さらに耐食性を求める場合は、リン酸塩処理後クロム酸シーリング等による後処理を行った後又はプライマー塗料を塗布後塗装される。しかしながらクロム酸シーリング等の後処理の効果は小さく、又プライマー塗料の塗布は塗装性能を向上させるが、塗布工程の増加により著しく作業性を劣化させる。

【0004】 現在、自動車ボデーや建材のような塗装物は、プライマー塗装が必須なものとなる。自動車ボデーの場合リン酸亜鉛皮膜を金属表面に生成させた後、水系塗料に浸漬して電着塗装が行われる。この塗装は一種のプライマー塗装であり、塗装面の耐食性の向上させること及び上塗り塗装を施し難い自動車ボデーの内面等の耐食性を確保することを目的とする。建材も同様で、耐食性向上を目的とし上塗り塗装前にプライマー塗装が施される。

【0005】 塗装工程における作業性向上及びコスト低減を目的として工程短縮が要求されているが、いまだその目的に対応し得る技術は開発されていない。すなわちリン酸塩皮膜だけでは耐食性が乏しく、塗装のみでは耐食性や塗膜密着性で要求を満たさない。同様に、高度な耐食性を要求される場合においては、リン酸塩皮膜とさら

にプライマー塗装が不可欠ある。このため塗装コストが高くなりかつ作業面積を多くとるといった課題を有しており高度な耐食性や塗膜密着性を有する金属表面処理剤が要求され、またプライマー塗装が省略できる表面処理剤も要望されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前記課題への対応手段として、鉄、亜鉛、アルミニウム等のリン酸塩皮膜処理できる金属（以下金属という）に、高度な耐食性及び塗膜密着性を付与できる金属表面処理剤及び、現状の耐食性水準を維持してプライマー塗装が省略できる金属表面処理剤をも提供すること目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 前述の問題点を解決するために検討を重ねた結果、特定な性質を有する有機高分子化合物又はその塩を含むリン酸塩処理液にて皮膜形成させると、高度な耐食性及び塗膜密着性が得られることを見いだし本発明を完成了。

【0008】 すなはち、脂イオン性窒素原子を一個以上含み、分子量が1000~1000000である脂イオン性有機高分子化合物又はその塩を含有するリン酸塩表面処理液からなることを特徴とする複合皮膜形成用金属表面処理剤で金属表面を処理することによって上述した優れた性能を有する複合皮膜を形成できる。なお本発明での複合皮膜とは、リン酸塩の結晶と結晶の粒界に脂イオン性有機化合物又はその塩からなる樹脂が入り込み、リン酸塩の結晶と樹脂が複合物を形成した状態の皮膜である。

【0009】 本発明の表面処理剤とはリン酸塩処理液に脂イオン性有機高分子化合物又はその塩を溶解又は安定分散したものである。リン酸塩処理液とは、鉄、亜鉛、アルミニウム等の金属表面にそれぞれ又はそれらの金属の2種以上を同時に、リン酸塩皮膜を形成しうる表面処理液であって通常亜鉛イオン、リン酸イオンが必須成分であり、必要に応じて硝酸イオン、ニッケルイオン、マンガンイオン、カルシウムイオン等の金属イオンフッ化物、各種酸化剤等が添加されたものである。但し本発明において特に限定するものなく、公知のリン酸塩処理液であれば良い。

【0010】 脂イオン性有機高分子化合物とは、脂イオン性窒素原子を一個以上含み、分子量が1000~100000のものであって、その構造は特定するものではないが、より好ましくは次のいずれかの有機高分子を挙げることができる。すなわちエポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、アクリル系樹脂、無水マレイン化樹脂の一種又は2種以上の樹脂骨格を有し、これらの樹脂に脂イオン性窒素を含む基を導入したもの。

【0011】 脂イオン性有機高分子化合物塩とは上述し

50

(3)

特開平5-117869

3

た陽イオン性有機高分子化合物のリン酸塩、硝酸塩、硫酸塩等の無機酸塩又は酢酸塩、プロピオン酸塩、グリコニ酸塩等の有機酸塩である。これらの陽イオン性有機高分子化合物又はその塩は一種又は二種以上で使用されてもかまわない。分子量が1000未満では耐食性向上効果が乏しく、100000以上ではリン酸亜鉛浴への溶解又は安定分散が困難となる。

【0012】さらに、必要に応じて顔料等の塗料添加物や他種の樹脂、活性剤等の添加を指むものではない。本発明の金属表面処理方法としては、スプレー又は浸漬による化成処理及び電解処理の何れの方法も可能であり、本発明処理剤は処理方法は限定されるものではない。

#### 【0013】

【作用】リン酸塩皮膜は公知のごとく、被処理金属の溶出により金属界面におけるリン酸塩処理液のpHが上昇することによって折出形成される。また陽イオン性有機高分子化合物は陽イオン性で水中に溶解又は分散しているため、pH上昇は陽イオン性有機高分子化合物の溶解性又は分散性を低下させ折出を促すのである。このため本発明の表面処理剤で金属を処理すると、リン酸塩と有機高分子化合物が同時に折出して複合皮膜が形成されるのである。

【0014】リン酸塩皮膜はポーラスであり皮膜のみでは耐食性への寄与は比較的小さい。本発明の表面処理剤にて形成した複合皮膜が耐食性が良好なのは、有機高分子化合物がリン酸塩皮膜のポーラス性をカバーするからである。更に本発明の表面処理剤で形成された皮膜は、リン酸亜鉛皮膜が有機高分子に保護されるため、例えば塗装時にリン酸塩皮膜を塗料中に一部溶解し塗料密着を劣化する現象を防止でき、あるいはリン酸塩皮膜処理工程後次の塗装工程までの中間工程における錆発生を防止できる等の作用がある。

【0015】なお本発明は、陽イオン性有機高分子化合物又はその塩を含有するリン酸塩処理液を用いることに特徴がある。例えば、リン酸塩処理液で金属表面処理した後に、陽イオン性有機高分子化合物又はその塩を含む溶液で処理しても効果がない。これは複合皮膜が形成されずにリン酸塩処理皮膜の上に樹脂皮膜が覆うにすぎず、皮膜が剥離しやすく強固でないからである。また、本発明の複合皮膜により高度の耐食性及び塗膜密着性が保持されることを実施例でも示す從来より苛酷な試験方法により確認される。

【0016】陽イオン性有機高分子化合物の替わりにアニオニン性有機高分子化合物またはノニオニン性有機高分子化合物を用いたのでは、pHの上昇によって折出させ皮膜を形成するのは困難である。

#### 【0017】

【実施例】次に実施例を示し本発明の効果を詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、通常のリン酸塩塗装前処理及び通常の塗装システム

の一例として示したものである。

#### 【0018】(供試板)

冷延鋼板

電気めっき鋼板(亜鉛め付け20g/m<sup>2</sup>)

アルミニウム板(JIS-S-5052)

【0019】(供試表面処理剤) 実施例に用いた陽イオン性有機高分子化合物並びに比較例に用いた高分子化合物を表1に示す。有機高分子化合物を除くリン酸塩表面処理液は代表的なものとしてパルボンドL3020(日本バーカライジング社製)の自動車用表面処理剤からなるリン酸塩表面処理液を用いた。

#### 【0020】(処理方法)

1) 脱脂

ファインクリーナーL4460(日本バーカライジング社製)の2%液42℃120秒スプレー

2) 水洗

常温 30秒 スプレー

3) 表面調整

20 パーコレンZN(日本バーカライジング社製)の0.1%液  
常温 20秒 スプレー

実施例、比較例共1)～3)の前処理をおこなった。

#### 4) 本発明表面処理

本発明表面処理剤、比較例における表面処理剤共に下記条件で処理した。 42℃ 120秒 浸漬

5) 水洗

常温 30秒 スプレー

6) 脱イオン水洗(電導度: 0.2μs/cm)

常温 20秒 スプレー

30 実施例、比較例共に同様に行った。

【0021】(塗装) 実施例、比較例共に同様に以下の工程で塗装した。

1) プライマー塗装

電着塗装(エレクロン9410;関西ペイント社製)

膜厚20μm 焼付け175℃ 30分

2) 中塗り塗装

KPX36(関西ペイント社製)

膜厚30μm 焼付け140℃ 30分

3) 上塗り塗装

40 ルーガベークB531(関西ペイント社製)

膜厚40μm 焼付け140℃ 30分

#### 【0022】(性能評価)

1) 耐水二次密着性

塗装板を40℃脱イオン水に240時間浸漬後、銳利なカッターで素地に達するように2mm角のゴバン目を100個切り、セロテープ剥離を行つた後のゴバン目剥離個数を評価した。剥離個数の少ない程良好。

2) 複合サイクルテスト

50 塗装板に銳利なカッターで素地に達するようにクロススクラッチを入れ、下記T<sub>1</sub>→T<sub>2</sub>のサイクルを14サ

(4)

特開平5-117869

5

6

イクル繰り返し、試験後のクロススクラッチからの片側  
最大塗膜剥離幅を測定し評価した。

\*  $T_2$  : 湿潤試験 (50°C, 70%RH) : 216時間

【0023】

$T_1$  : 塩水噴霧試験 (JIS-Z2371) : 24時間 \*

【表1】

表 1

| 記号 | 有機高分子化合物の構造                                   | 分子量   |
|----|---|-------|
| A  | ビスフェノールA型のエポキシ樹脂<br>に $H_2N(CH_2)_2$ を付加したもの  | 8800  |
| B  | メククリル酸メチルとデメチルアミノエチルメタクリレートとのコポリマー            | 20000 |
| C  | 無水マレイン化樹脂に<br>$H_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2$ を付加したもの | 2000  |
| a  | 無水マレイン化樹脂に<br>$H_2N(CH_2)_2N(CH_2)_2$ を付加したもの | 800   |
| b  | ポリビニルアルコール                                    | 3000  |

【0024】(実施例) 冷延鋼板を用いて評価した結果  
を表2に示す。電気亜鉛めっき鋼板を用いて評価した結  
果を表3に示す。

【0025】(比較例) 本発明品以外の有機高分子化合

物を使用した場合又は陽イオン有機高分子が使用しなか  
った場合の例を実施例と同様に処理し評価した。

【0026】

【表2】

(5)

特願平5-117869

7

8

表2

|     | No | 有機高分子化合物 |      | プライマー<br>塗装 | 耐水二次<br>密着<br>剥離個数 | 複合サイ<br>クル<br>距離mm |
|-----|----|----------|------|-------------|--------------------|--------------------|
|     |    | 種類       | 添加量  |             |                    |                    |
| 本発明 | 1  | A        | 0.1% | あり          | 0                  | 0.5以下              |
|     | 2  | B        | 0.5% | あり          | 0                  | 0.5以下              |
|     | 3  | C        | 2.0% | あり          | 0                  | 0.5以下              |
|     | 4  | A        | 1.0% | なし          | 0                  | 1.7                |
| 比較例 | 1  | なし       |      | あり          | 0                  | 1.5                |
|     | 2  | なし       |      | なし          | 57                 | 4.4                |
|     | 3  | a        | 1.0% | あり          | 0                  | 1.4                |
|     | 4  | b        | 1.0% | あり          | 37                 | 2.3                |

【0027】

【表3】

(6)

特開平5-117869

9

10

表3

| No          | 有機高分子化合物 |      | プライマー<br>量 | 耐水二次<br>密着<br>剤種個数 | 複合サイ<br>クル<br>膨れ幅mm |
|-------------|----------|------|------------|--------------------|---------------------|
|             | 種類       | 添加量  |            |                    |                     |
| 本<br>発<br>明 | 5 A      | 0.1% | あり         | 0                  | 0.5以下               |
|             | 6 B      | 0.5% | あり         | 0                  | 0.5以下               |
|             | 7 C      | 2.0% | あり         | 0                  | 0.5以下               |
|             | 8 A      | 1.0% | なし         | 0                  | 1.2                 |
| 比<br>較<br>例 | 5        | なし   | あり         | 0                  | 1.0                 |
|             | 6        | なし   | なし         | 36                 | 2.2                 |
|             | 7 a      | 1.0% | あり         | 0                  | 1.1                 |
|             | 8 b      | 1.0% | あり         | 17                 | 1.8                 |

【0028】

【表4】

(7)

11

特開平5-117869

12

表 4

| No  | 有機高分子化合物 |     | プライマー塗装 | 耐水二次密着剥離個数 | 複合サイクル膨れ幅mm |
|-----|----------|-----|---------|------------|-------------|
|     | 種類       | 添加量 |         |            |             |
| 本発明 | 9        | A   | 0.1%    | あり         | 0           |
|     | 10       | B   | 0.5%    | あり         | 0           |
|     | 11       | C   | 2.0%    | あり         | 0           |
|     | 12       | A   | 1.0%    | なし         | 6           |
| 比較例 | 9        | なし  |         | あり         | 5           |
|     | 10       | なし  |         | なし         | 36          |
|     | 11       | a   | 1.0%    | あり         | 4           |
|     | 12       | b   | 1.0%    | あり         | 17          |

## 【0029】

【発明の効果】表2、3、4はそれぞれ冷延鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、アルミニウム板に表面処理を行った皮膜の塗膜密着性及び耐食性を比較例とともに示したものである。本発明の複合皮膜形成用金属表面処理剤で処理したものは、耐食性、塗膜密着性がリン酸塩処理に比べ著しく向上するのが解る。さらにプライマー塗装を省\*

\*略した場合においても本発明は、リン酸塩皮膜にプライマー塗装をしたものと同等に近い性能を示す。本発明に含まれない有機高分子化合物を用いた場合、全く効果がないか逆に性能を劣化させることが解る。この様に本発明の複合皮膜形成用金属表面処理剤は耐食性及び塗膜密着性を向上させ、さらにプライマー塗装の省略を可能とする。

## フロントページの続き

(S1) Int. Cl. 8  
C09D 133/06  
163/00

識別記号 庁内整理番号  
P F Y 7921-4 J  
P J M 8416-4 J

F I

技術表示箇所